

**Accession Nbr :**

1984-270729 [44]

**Sec. Acc. CPI :**

C1984-114596

**Title :**

Natural oxide or silicate fillers modified for use in rubbers - by treating surface with water-insol. organo-silicon polysulphide

**Derwent Classes :**

A60 E11

**Patent Assignee :**

(DEGS ) DEGUSSA AG

**Inventor(s) :**

KERNER D; KLEINSCHMI P; PARKHOUSE A; WOLFF S

**Nbr of Patents :**

10

**Nbr of Countries :**

10

**Patent Number :**

DE3314742 A 19841025 DW1984-44 22p \*  
AP: 1983DE-3314742 19830423

EP-126871 A 19841205 DW1984-49 Ger  
AP: 1984EP-0102751 19840314  
DSR: BE DE FR GB IT

JP59206469 A 19841122 DW1985-02  
AP: 1984JP-0080376 19840423

US4514231 A 19850430 DW1985-20  
AP: 1984US-0602768 19840423

ES8502148 A 19850316 DW1985-23

CS8401823 A 19850716 DW1986-02

DE3314742 C 19870402 DW1987-13

CA1219704 A 19870331 DW1987-17

EP-126871 B 19870708 DW1987-27 Eng  
DSR: BE DE FR GB IT

DE3464620 G 19870813 DW1987-33

**Priority Details :**

1983DE-3314742 19830423

**Citations :**

US4076550; EP-126186

**IPC s :**

C08K-009/06 C08L-007/00 C08L-009/00 C08L-021/00 C09C-003/12

**Abstract :**

DE3314742 A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Fillers modified in surface with at least one water-insol. bisorgan-Si polysulphide (I) of formula  $(R')n(RO)3-n Si(Alk)m(Ar)p2(S)x$   
R, R' = 1-4C alkyl or Ph, and R can be 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy (sic; possibly 1-4C alkoxy, 1-4C alkyl); n = 0, 1 or 2; Alk = 1-6C divalent straight or branched hydrocarbon gp.; m = 0 or 1; Ar = 6-12C arylene; p = 0 or 1 but p and m are not both O; x = 2-8. (I) are described in BE787691, DE2558191.

Prodn. of fillers comprises (a) emulsifying up to 80 wt% at least one (I), opt. in presence of a surfactant, (b) stirring emulsion with aq. suspension of a natural oxide or silicate filler at 10-50 deg.C such that suspension contains 0.3-15 wt% (I) on wt. fo filler, (c) opt. heating mixt. to 50-100 deg.C, (d) after 10-120 minutes, filtering off filler and drying at 100-150 deg.C or spray-drying suspension.

USE/ADVANTAGE - Fillers for shapable and vulcanisable rubbers, partic. diene elastomers. Properties of rubber are superior to those of rubber contg. filler only, or (I) and filler added separately. (0/0)

#### DE Equiv. Abstract :

DE3314742 C

Natural oxidic or silicic fillers are surface modified (A) using at least 1 known water insoluble organo-Si cpd.  $(Rn(R'O)3-nSi-Qm-Zp)(S)q$  by (B) emulsifying up to 80 wt.% of the above cpd(s). in water in presence of a surfactant, (b) mixing the emulsion with a suspension of the filler at 10-50 deg. C using a concentration of 0.3-15 wt.% of the above cpd(s). in the resultant suspension, (c) heating the suspension to 50-100 deg. C and (d) either filtering off the filler after 10-120 min. stirring and drying it at 100-150 deg. C or spray drying the emulsion.

In the formula R and R' are each 1-4C alkyl or Ph; R can also be  $(1-4C)alkyl(1-4C)alkoxy$ ; n is 0, 1 or 2; Q is divalent, (un)branched 1-6 C hydrocarbyl; m is 0 or Z is 6-12 C arylene; p is 0 or 1; a proviso is that m and p are not simultaneously 0; q is 2-8. Suitable fillers are e.g. kaolins, clays,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ .

USE/ADVANTAGE - As filler for mouldable and vulcanisable elastomer compsns; the fillers can be readily modified in aq. media without use of solvents despite the hydrophobic character of the modifying agent.  
(6pp)

#### EP Equiv. Abstract :

EP-126871 B

A process for the preparation of natural oxidic or silicic fillers which are surface-modified with at least one organosilicon compound which is water-insoluble and corresponds to formula  $(Rn(RO)3-n-Si-(Alk)m-(Ar)p)2(S)x$  (I) wherein R and R1 represent an alky group containing from 1 to 4 carbon atoms, the phenyl radical, wherein all radicals R and R1 can each have the same or a different meaning, R represents a C1-C4-alkyl-C1-C4-alkoxy group. n represents 0, 1 or 2. Alk represents a divalent, straight or branched hydrocarbon radical containing from 1 to 6 carbon atoms, m represents 0 or 1 Ar represents an arylene radical containing from 6 to 12 C-atoms. p represents 0 or 1 providing that p and m do not represent 0 simultaneously and x represents a number from 2 to 8, characterised in that a) up to 80% by weight of at least one organosilicon compound according to formula (I) is emulsified in water, optionally in the presence of a surface-active substance b) this emulsion is mixed with the aqueous suspension of an oxidic or silicic, natural filler at a temperature of from 10 to 50 deg. C with stirring, so that from 0.3 to 15% by weight of the organosilicon compound(s) according to formula (I), based on the filler are contained in the suspension, c) the mixture is optionally heated to a temperature of from 50 to 100 deg. C and d) After 10 to 120 minutes, the filler is filtered and is dried at from 100 to 150 deg. C, or the suspension is spray dried.

#### US Equiv. Abstract :

US4514231 A

Improved surface-modified natural oxidic or silicate filler, is prep'd. by (a) emulsifying a cpd. of formula  $(R1n(RO)3-nSi(Alk)m(AR)p)z(S)x$  in a water-insoluble organosilicon; (b) stirring emulsion with aq. suspension of finely divided oxidic and/or silicate filler at 10-50 deg.C; (c) heating to 50-100 deg.C; and (d) filtering off modified filler and after 10-120 mins., and drying suspension at 100-150 deg.C or spraying drying suspension.

In the formula, R is  $(1-4C)$  alkyl or  $-alkyl(1-4C)alkoxy$ , or Ph; R1 is  $(1-4C)alkyl$  or Ph; n is 0-2; Alk is  $(1-6C)$  divalent straight or branched hydrocarbon;

is 0 or 1; AR is  $(6-12C)$  arylene; p is 0 or 1 (but not 0 if m is 0); and x is 2-8.

USE - In vulcanisable rubber mixts., being compatible with rubbers which can be worked in aq. phase without a solvent despite water insolubility.  
(6pp)

#### Manual Codes :

CPI: A04-B01 A08-R06 E05-E01 E05-E02

#### Update Basic :

1984-44

#### Update Equivalents :

1984-49; 1985-02; 1985-20; 1985-23; 1986-02; 1987-13; 1987-17; 1987-27; 1987-33

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**  
(11) **DE 3314742 C2**

(51) Int. Cl. 4:

**C09C 3/12**

C 08 K 9/06

C 08 L 9/00

C 08 L 7/00

- (21) Aktenzeichen: P 33 14 742.6-41  
(22) Anmeldetag: 23. 4. 83  
(43) Offenlegungstag: 25. 10. 84  
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 2. 4. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Kerner, Dieter, Dr.; Kleinschmit, Peter, Dr., 6450 Hanau, DE; Parkhouse, Alan, 5047 Wesseling, DE; Wolff, Siegfried, 5303 Bornheim, DE

(56) Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene Druckschriften

DE-AS 25 58 191  
US 41 51 154  
US 40 76 550



(54) Verfahren zur Herstellung von an der Oberfläche modifizierten natürlichen, oxidischen oder silikatischen Füllstoffen und deren Verwendung

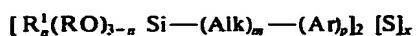
DE 3314742 C2

DE 3314742 C2

# 33 14 742

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von natürlichen oxidischen oder silikatischen Füllstoffen unter Einsatz einer oder mehrerer wasserunlöslicher Organosiliciumverbindungen der Formel (I)



(I)

in der bedeuten:

10 R und R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, R eine C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxigruppe.

n: 0, 1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, m: 0 oder 1

15 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und

x: eine Zahl von 2 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, daß

- 20 a) bis zu 80 Gew.-% einer oder mehrerer Organosiliciumverbindungen gemäß der Formel (I) in Wasser, gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz, emulgiert werden,  
b) diese Emulsion mit der wäßrigen Suspension des oxidischen oder silikatischen, natürlichen Füllstoffs bei einer Temperatur von 10 bis 50°C unter Rühren vermischt wird, daß in der Suspension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosiliciumverbindung(en) gemäß Formel (I), bezogen auf den Füllstoff, enthalten sind.  
c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur von 50 bis 100°C aufgeheizt wird und  
d) nach Ablauf von 10 bis 120 min den Füllstoff abfiltriert und bei 100 bis 150°C getrocknet oder die Suspension sprühgetrocknet wird.

30 2. Verwendung der gemäß Anspruch 1 oberflächenmodifizierten Füllstoffe in form- und vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

## Beschreibung

35 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Organosiliciumverbindungen modifizierten natürlichen, oxidischen oder silikatischen Füllstoffen, und deren Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

40 Es ist bekannt, oxidische Oberflächen mit Organosiliciumverbindungen zu behandeln, um durch diese Vorbehandlung den Verbund zwischen oxidischem Füllstoff und organischen Polymeren unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung und damit die verstärkenden Eigenschaften der Füllstoffe in den Polymeren zu verbessern.

45 Zu diesem Zweck kann man z. B. die betreffende Organosiliciumverbindung in einem organischen Lösungsmittel auflösen und mit dieser Lösung anschließend z. B. Clays behandeln (US-PS 32 27 675 Huber).

Aus der US-PS 35 67 680 ist bekannt, in Wasser suspendiertes Kaolin mit Mercapto- und Aminosilanen zu modifizieren. Die betreffenden Organosiliciumverbindungen sind jedoch in den für die Modifizierung nötigen Mengen wasserlöslich, so daß auch in diesem Fall die Behandlung des Füllstoffs aus einer Lösung heraus erfolgt.

Die US-PS 41 51 154 betrifft oxidische silikatische Füllstoffe, deren Oberfläche einer Behandlung mit zwei Typen von Organosiliciumverbindungen ausgesetzt wird.

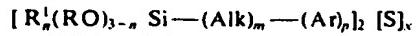
50 Als Ausgangsverbindung für das Silan I dienen Polyethylenglykole, so daß mit dieser Organosiliciumverbindung behandelte oxidische Teilchen eine größere Affinität zl. Wasser zeigen und sich auch leichter in wäßrigen Systemen verteilen lassen.

Aus der US-PS 40 76 550 ist die Verwendung von schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen in vulkanisierbaren Kautschukmischungen bekannt.

55 Man kann diese Verbindungen auch in Abmischungen mit Kieselsäure einsetzen, die aber nicht thermisch vorbehandelt werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von mit wasserunlöslichen Organosiliciumverbindungen modifizierten, mit Kautschuken verträgliche oxidischen oder silikatischen feinteiligen Füllstoffen zu finden, bei dem man trotz der Wasserunlöslichkeit lösungsmittelfrei in wäßriger Phase arbeiten kann.

60 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von natürlichen oxidischen oder silikatischen Füllstoffen unter Einsatz einer oder mehrerer wasserunlöslicher Organosiliciumverbindungen der Formel (I)



(I)

65 in der bedeuten:

R und R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die

# 33 14 742

gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, R eine C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe,

n: 0, 1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

5

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und

x: eine Zahl von 2 bis 8.

dadurch gekennzeichnet, daß

10

- a) bis zu 80 Gew.-% einer oder mehrerer Organosiliciumverbindungen gemäß der Formel (I) in Wasser, gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz, emulgiert werden,
- b) diese Emulsion mit der wäßrigen Suspension des oxidischen oder silikatischen, natürlichen Füllstoffs bei einer Temperatur von 10 bis 50°C unter Rühren vermischt wird, daß in der Suspension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosiliciumverbindung(en) gemäß Formel (I), bezogen auf den Füllstoff, enthalten sind,
- c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur von 50 bis 100°C aufgeheizt wird und
- d) nach Ablauf von 10 bis 120 min den Füllstoff abfiltriert und bei 100 bis 150°C getrocknet oder die Suspension sprühgetrocknet wird.

15

Verwendung der gemäß Anspruch 1 oberflächenmodifizierten Füllstoffe in form- und vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

20

Die Organosiliciumverbindungen mit der Formel I können einzeln oder auch als Gemisch verschiedener Verbindungen in Wasser emulgiert werden. Beläuft sich die Gesamtmenge dieser Verbindungen nach der Vermischung mit der Suspension auf weniger als 3 Gew.-% (bezogen auf die wäßrige Suspension), wird eine oberflächenaktive Substanz zur Unterstützung der Emulsionsbildung zugesetzt.

25

Dies ist bei Konzentrationen der Organosiliciumverbindung(en) ab 3 Gew.-% nicht mehr notwendig, obwohl es hilfreich sein kann.

Man stellt die Emulsion bevorzugt bei Raumtemperatur her. Es sind aber auch Temperaturen geeignet, die bis zum Siedepunkt der wäßrigen Emulsion reichen.

30

Die Konzentration der Organosiliciumverbindung(en) in der hergestellten Emulsion beläuft sich auf 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Emulsion.

Der pH-Wert der Emulsion liegt ebenso wie der pH-Wert der Füllstoffsuspension nach dem Zumischen der Emulsion im schwach sauren oder schwach alkalischen, bevorzugt aber bei einem pH-Wert von etwa 7.

35

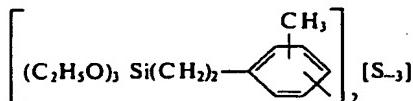
Unter dem verwendeten Begriff wasserunlöslich ist zu verstehen:

Nach dem Vermischen der Emulsion 1 (ohne oberflächenaktive Substanz) mit der Suspension des Füllstoffs bildet sich um die Füllstoffteilchen herum im gewünschten pH- und Konzentrationsbereich keine klare Lösung der Organosiliciumverbindung(en). Es bleiben vielmehr die getrennten Phasen Wasser und Organosiliciumverbindung bestehen. Die oligosulfidischen Organosilane gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Organosilane sind die z. B. nach der BE-PS 7 87 691 herstellbaren, Bis-(trialkoxy-silyl-alkyl)-oligosulfide wie Bis-(trimethoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tributoxy-, -tri-i-propoxy- und -tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., weiterhin Bis-(2-trimethoxy-, -thriäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy- und -tri-n- und -i-butoxy-äthyl)-oligosulfide, und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., ferner die Bis-(3-trimethoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tri-n-butoxy- und tri-i-butoxy-silyl-propyl)-oligosulfide, und zwar wiederum die Di-, Tri-, Tetrasulfide usw. bis zu Octasulfiden, des weiteren die entsprechenden Bis-(3-trialkoxy-silylisobutyl)-oligosulfide, die entsprechenden Bis-(4-trialkoxy-silylbutyl)-oligosulfide. Von diesen ausgewählten, relativ einfach aufgebauten Organosilanen der allgemeinen Formel I werden wiederum bevorzugt die Bis-(3-trimethoxy-, -triäthoxy- und -tripropoxysilylpropyl)-oligosulfide, und zwar die Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide, insbesondere die Triäthoxyverbindungen mit 2, 3 oder 4 Schwefelatomen und deren Mischungen. Alk bedeutet in der allgemeinen Formel I einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen gesättigten Alkylenrest mit gerader Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

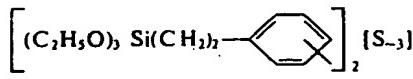
40

Speziell geeignet sind auch die Silane mit der folgenden Strukturformel

45



50



55

und deren Methoxianaloge, herstellbar nach der DE-AS 25 58 191.

60

Als oberflächenaktive Substanzen finden bevorzugt nichtionogene, kationische und anionische Tenside Verwendung. Ihre Konzentration in der Emulsion beträgt 1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

65

Beispiele für derartige Tenside sind Alkylphenolpolyglycolether, Alkylpolyglycolether, Polyglycole, Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzolsulfonate, Alkylhydrogensulfate, Alkylsulfate.

Die zu modifizierenden natürlichen Füllstoffe, auch als Gemisch von zwei oder mehr dieser Füllstoffe, sind an sich in der Kautschuktechnologie bekannte Füllstoffe. Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung ist das Vorhandensein von OH-Gruppen an der Oberfläche der Füllstoffteilchen, die mit den Alkoxygruppen der Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es handelt sich um oxidische und silikatische Füllstoffe, die mit Kautschuken verträglich sind, und die für diese Verwendung notwendige Feinteiligkeit aufweisen.

Als natürliche Silikate sind besonders Kaoline oder Clays geeignet. Aber auch Kieselgur oder Diatomeenerde können eingesetzt werden.

Als oxidische Füllstoffe sind beispielhaft zu nennen Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder -trihydrat und Titandioxid, die aus natürlichen Vorkommen gewonnen werden.

Die Emulsion wird in derartigen Mengen mit der Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzentration der Organosiliciumverbindung 0,3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffmenge beträgt.

Die modifizierten Füllstoffe enthalten 0,3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-% der Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.

Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier- und formbaren Kautschukmischungen, die nach den üblichen Verfahren in der Gummiproduktion hergestellt werden.

Eine nachteilige Wirkung der auf den Füllstoffoberflächen eventuell adsorbierten oberflächenaktiven Substanzen ist nicht festzustellen.

Zu den geeigneten Kautschukarten zählen alle noch Doppelbindungen enthaltende und mit Schwefel sowie Vulkanisationsbeschleuniger(n) zu Elastomeren vernetzbare Kautschuke und deren Gemische. Insbesondere sind dies die halogenfreien Kautschukarten, vorzugsweise sogenannte Dien-Elastomere. Zu diesen Kautschukarten zählen beispielsweise, gegebenenfalls öligestreckte, natürliche und synthetische Kautschuke, wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, Butadien-Acrylnitril-Kautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Äthylen, Propylen und zum Beispiel nichtkonjugierten Dienen. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke infrage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, Äthylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke. Vorzugsweise werden Naturkautschuke und Polyisopren-Kautschuke eingesetzt, und zwar allein oder in Mischungen miteinander und/oder jeweils in Mischung mit den obengenannten Kautschuken.

Der modifizierte Füllstoff wird in der Menge zugemischt, daß der Gewichtsanteil der auf ihm enthaltenen Organosiliciumverbindung zwischen 0,3 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,3 und 2 Gew.-%, bezogen auf den Kautschukanteil, liegt.

Dabei ist natürlich der vorgeschriebene Gesamtanteil des Füllstoffs in der vulkanisierbaren Kautschukmischung zu beachten.

Das bedeutet, daß sowohl die Gesamtmenge des einzusetzenden Füllstoffs als auch eine Teilmenge modifiziert sein kann. Im letzteren Fall ist der noch fehlende Teil dann in nicht modifizierter Form zuzumischen.

Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Füllstoffe führen in den vulkanisierten Kautschukmischungen zu einer deutlichen Verbesserung der gummitechnischen Eigenschaften im Vergleich zu Mischungen, in die die Organosiliciumverbindung und der Füllstoff getrennt eingearbeitet wurden.

Es zeigt sich auch die Überlegenheit von Kautschukvulkanisaten, die den erfindungsgemäß hergestellten Füllstoff gegenüber Vulkanisaten mit einem Füllstoff, der mit einer wasserlöslichen Organosiliciumverbindung modifiziert wurde.

Die modifizierten Füllstoffe werden in folgenden Kautschukmischungen getestet:

#### 50 Test Rezeptur 1 — Naturkautschuk

SMR 5, ML 4 = 68	100
Füllstoff	100
ZnO, RS	5
Stearinsäure	2
Agerite Stalite	1
Circo Light R.P.A.	4
MBTS	1,25
Schwefel	2,75

#### 60 Test Rezeptur 2 — SBR 1500

Ameripol 1502	100
Füllstoff	150
ZnO, RS	3
Stearinsäure	1
D.E.G.	3
TMTD	0,1

# 33 14 742

MBTS 1.5  
Schwefel 2.

Bei den verwendeten Emulgatoren, Organosiliciumverbindung und Füllstoffen handelt es sich um folgende Produkte:

## Emulgatoren

Marlophen 812(CWH) = Nonylphenolpolyglycolether (12 Ethylenoxideinheiten)  
Marlophen 820(CWH) = Nonylphenolpolyglycolether (20 Ethylenoxideinheiten)  
Marlowet GFW (CWH) = Alkylphenolpolyglycolether  
Barquat MB 80 = Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (Lonza)

5

10

## Organosiliciumverbindung

15

Si 69 (Degussa) = Bis-3-(triethoxisilyl)propyl-tetrasulfan  
A 189 (Union Carbide) = Mercaptopropyltrimethoxsilan

## Clays

20

Suprex Clay, Hexafil (ECC), HEWP (ECC) Speswhite (ECC) (Huber)

Zur Beurteilung der gummitechnischen Eigenschaften der Vulkanivate werden folgende Werte ermittelt:

Spannungswert = Modul gemäß DIN 53 504  
Firestone Ball Rebound gemäß AD 20 245  
Abriebwiderstand gemäß DIN 53 516  
Compression Set B gemäß ASTM D 395  
GOODRICH Flexometer gemäß ASTM D 623 A

25

30

## Beispiel 1

Zu einer wäßrigen Tensidlösung mit einer Konzentration von 40 g/l wird unter starkem Röhren Si 69 zugegeben, so daß die Konzentration an Si 69 in der gebildeten Emulsion 90 g/l beträgt. Sofort nach der Zubereitung werden 200 ml dieser Emulsion in eine Suspension von 6 kg Suprex Clay in 25 kg Wasser bei 40°C unter Röhren gegeben. Die Suspension wurde auf 85°C aufgeheizt, anschließend filtriert und getrocknet. In einem Versuch wurde auf das Aufheizen verzichtet. Das getrocknete Material wurde zuerst auf einer Zahnscheibenmühle und anschließend auf einer Stiftmühle vermahlen.

35

Eine Übersicht über die verwendeten Emulgatoren und die mit diesen in Naturkautschuk und Synthesekautschuk erzielten Resultate, ausgedrückt durch den Modul 300 zeigt Tabelle 1. Es kann festgestellt werden, daß mit allen verwendeten Emulgatoren eine deutliche Leistungssteigerung gegenüber der Referenzmischung mit einem unbehandelten Suprex Clay erzielt wurde.

40

Daß neben der besseren Handhabbarkeit der modifizierten Füllstoffe gegenüber einer Zugabe von Silan während des Einmischens in die Kautschukmatrix zusätzlich eine Leistungssteigerung erzielt werden kann, zeigt Beispiel 2.

45

## Beispiel 2

Die Vorgehensweise erfolgte analog Beispiel 1. Als Emulgator wurde Marlophen 812 eingesetzt. Es wurden jeweils 0,3 bzw. 0,45 Gewichtsteile Silan auf 100 Gewichtsteile Suprex Clay aufgebracht. Zum Vergleich wurde neben dem wasserunlöslichen Si 69 das in diesen Mengen wasserlösliche A 189 verwendet. Die hiermit erhaltenen Produkte wurden wiederum in Natur- und Synthesekautschuk eingearbeitet. Zum Vergleich wurde Si 69 in den entsprechenden Konzentrationen direkt in die Kautschukmischungen eingearbeitet. Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Resultate. Es kann festgestellt werden, daß für das wasserunlösliche Si 69 eine Modifizierung des Füllstoffs der getrennten Zugabe in die Kautschukmischung überlegen ist.

50

55

In Beispiel 3 wird die Wirkungsweise bei weiteren Füllstoffen gezeigt.

## Beispiel 3

60

Es wurden drei verschiedene Füllstoffe mit 0,5 Gewichtsteilen Si 69, bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff in wäßriger Suspension modifiziert. Zu einer Suspension von 16 kg Hexafil in 20 kg Wasser wurde unter Röhren eine Emulsion von 80 g Si 69 in 200 ml einer Lösung von Marlowet GFW mit einer Konzentration von 40 g/l bei Raumtemperatur zugegeben. Nach einer halben Stunde wurde die Suspension auf Bleche gefüllt und im Trockenschrank getrocknet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1. Das gleiche Verfahren wurde mit HEWP durchgeführt, wobei ein Teil der Einsatzmengen wie folgt geändert wurde: 15 kg HEWP, 86 kg Wasser, 75 g Si 69. Als drittes wurden 30 kg fertig begorener Speswhite slurry ( $= 1,67 \text{ g/cm}^3$ , Feststoffgehalt 1,1 g/ml) mit 100 g Si 69 in 200 ml Marlowet-GFW-Lösung (Konzentration 40 g/l) zur Reaktion gebracht. Die Prüfergebnisse in Natur- und Synthesekautschuk zeigen Tabelle 3. Auch hier ist ein deutlicher Anstieg der Moduli zu verzeichnen.

65

# 33 14 742

Neben der Verbesserung der Moduli werden auch andere wichtige gummitechnische Daten durch das erfundsgemäße Vorgehen verbessert. Dies wird durch Beispiel 4 verdeutlicht.

## Beispiel 4

Speswhite slurry wie in Beispiel 3 beschrieben wurde mit verschiedenen Mengen Si 69 modifiziert. Bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff wurden 0,5, 1, 1,8, 2,6 und 3,5 Gewichtsteile Si 69 eingesetzt. Hierzu wurden in die 200 ml Marlowet-CFW-Lösung die entsprechenden Mengen an Si 69 zugegeben. Bei der höchsten Konzentration von 3,5 Gewichtsteilen wurde auf das Tensid verzichtet, da diese relativ große Menge keines zusätzlichen Lösungsvermittlers bedarf. Als Vergleichssubstanz wurde ein Speswhite slurry ohne weitere Zugaben gleich aufgearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Die ermittelten gummitechnischen Daten in Natur- und Synthesekautschuk sind in den Tabellen 4 und 5 aufgelistet. Durch Zugabe größerer Mengen an Si 69 über 0,5 Gewichtsteile hinaus können weitere Verbesserungen der Eigenschaften erzielt werden.

Tabelle 1

Wirkungsweise verschiedener Tenside bei der Modifizierung von Suprex Clay mit Si 69

	Verwendetes Tensid	Modul 300	
		Natur- kautschuk	Synthese- kautschuk
25	Marlophen 812	9,6	7,4
	Marlophen 812 <sup>1)</sup>	9,3	7,6
	Marlophen 820	9,9	8,7
30	Marowet GFW	9,6	9,2
	Barquat MB 80	10,1	9,6
	Natriumdodecylsulfat	9,4	7,7
	Alkylbenzolsulfonat	9,8	7,6
35	Referenzmischung (unbehandelter Clay)	8,5	5,0

<sup>1)</sup> Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt.

Tabelle 2

Vergleich der getrennten Zugabe von Silan zur Kautschukmischung mit dem modifizierten Suprex Clay

	Gew. Teile Silan	Modul 300	
		Natur- kautschuk	Synthese- kautschuk
50	Suprex Clay 0	7,5	4,6
	Suprex Clay 0,3 Si 69 getrennte Zugabe	8,1	7,1
	Suprex Clay 0,45 Si 69	8,6	6,2
55	Suprex Clay modifiziert mit 0,3 Si 69	8,9	8,6
	Suprex Clay modifiziert mit 0,45 Si 69	9,6	10,0
	Suprex Clay modifiziert mit 0,3 A 189	8,3	6,9
60	Suprex Clay modifiziert mit 0,45 A 189	8,3	7,1

# 33 14 742

Tabelle 3

**Erhöhung der Moduli verschiedener Füllstoffe im Vergleich zum unmodifizierten Füllstoff**

	Naturkautschuk		Synthesekautschuk		5
	Modul 100	Modul 300	Modul 100	Modul 300	
Hexafil modifiziert <sup>1)</sup>	3,8	11,2	5,4	8,3	10
Hexafil unmodifiziert	3,3	8,6	4,1	8,2	
HEWP modifiziert <sup>1)</sup>	3,6	11,7	5,9	12,8	15
HEWP unmodifiziert	3,5	8,9	3,5	6,3	
Speswhite modifiziert <sup>1)</sup>	9,5	nicht mehr meßbar	9,9	nicht mehr meßbar	
Speswhite unmodifiziert	6,7	12,7	6,4	8,0	

<sup>1)</sup> gemäß Beispiel 3

Tabelle 4

**Modifizierter Speswhite in Naturkautschuk**

Gewichtsteile Si 69	Modul 100	Abriebwiderstand	Compression set	Firestone ball rebound	Goodrich Flexometer	25
0	6,7	332	55,8	53,5	149	30
0,5	9,5	267	35,9	53,5	111	
1	10,7	295	33,0	53,8	103	
1,8	10,7	290	31,6	54,0	100	35
2,6	11,0	265	30,0	55,6	96	
3,5	11,3	254	28,3	55,9	95	

Tabelle 5

**Modifizierter Speswhite in Synthesekautschuk**

Gewichtsteile Si 69	Modul 100	Abriebwiderstand	Compression set	Firestone ball rebound	Goodrich Flexometer	45
0	6,4	271	46,6	36,5	thermisch zerstört nach 10 Minuten	50
0,5	9,9	256	25,6	37,9	194	
1	10,8	256	22,0	37,8	141	
1,8	11,5	280	21,5	40,5	127	55
2,6	12,1	238	19,6	41,3	117	
3,5	11,9	261	19,3	39,8	123	

Beispiel 5

Es wurde der Einfluß des Emulgators auf die Eigenschaften des Clays geprüft:

## 33 14 742

Tabelle 6

		Modul 300 [mPa]			
		a) Clay (unbeh.)	b) Clay + Si 69	c) Clay + GFW	d) Clay + Si 69 + GFW
5					
10	Rezeptur 1 (Naturkautschuk)	7,7	8,2	7,7	9,1
	Rezeptur 2 (SBR 1500)	5,5	6,7	5,7	8,5

15 Es zeigt sich, daß der Emulgator keinen Einfluß auf die gummitechnischen Eigenschaften des Clays hat, wie hier beispielhaft am Modul 300 nachgewiesen wurde (Proben a, c).

Die Modifizierung von Clay mit Si 69 in Dispersionen, die weniger als 3 Gew.-% Si 69, bezogen auf die Menge der Dispersion, enthalten, aber keinen Emulgator, führt zwar zu einer gewissen Verbesserung des M-300-Werts (Probe b). Diese kann jedoch aufgrund der ungenügenden Verteilung des Si 69 in der Füllstoffdispersion nicht zu den guten Werten führen, die bei Verwendung von Si 69 in gleicher Konzentration in Kombination mit einem Emulgator erzielt werden (Probe d).

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*